

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: : Docket: 2002DE443

Gerd REINHARDT, et al. :

Serial No.: to be assigned :

Filed: December 4, 2003 :

For: Liquid Bleaching Composition :
Components Comprising Amphiphilic
Polymers :

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop: Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country: Germany
Application No. 102 57 279.8
Filing Date: 07 December 2002

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,



Richard P. Silverman, Reg. No. 36,277

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4000 Monroe Road
Charlotte, North Carolina 28205
Direct Dial: 704/331-7156
Facsimile: 704/331-7707

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 57 279.8

Anmeldetag: 07. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Flüssige Bleichmittelkomponenten enthaltend
amphiphile Polymere

IPC: C 11 D 3/395

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Schäfer

Beschreibung

5 Flüssige Bleichmittelkomponenten enthaltend amphiphile Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige oder pastöse, homogene und heterogene Bleichmittelkomponenten, enthaltend hydrophob modifizierte Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure. Als Bleichmittelkomponenten sind zu verstehen

10 organische oder metallorganische Substanzen, die in Kombination mit einer Peroxydquelle bleichaktive Spezies bilden, die zu Bleich-, Oxidations-, aber auch Desinfektionszwecken eingesetzt werden können. Hierzu zählen insbesondere Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren sowie Sauerstofftransferagenzien. Die fertigen Bleichmittel, die die erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten enthalten, 15 zeichnen sich durch ein günstiges rheologisches Verhalten, sowie durch eine gute Kompatibilität mit anderen Komponenten aus. Sie weisen eine hohe physikalische und chemische Lagerstabilität, sowie hohe Hydrolysestabilität der Komponenten, insbesondere der Bleichmittelkomponente und des Copolymeren auf.

20 An moderne flüssige Bleichmittelkomponenten für den Gebrauch in Gewerbe und Haushalt werden hohe Ansprüche gestellt, die eng mit der Rheologie der Produkte verknüpft sind: Sie müssen in Kombination mit einer zweiten, peroxydhaltigen Komponente hohes Bleich- und Desinfektionsvermögen entwickeln, anwendungsfreundlich, sicher, sehr gut hautverträglich, aber auch umweltverträglich 25 sein. Zur Verbesserung der Handhabung für den Verbraucher und des Erscheinungsbildes kommen zunehmend flüssige Produkte mit höheren Viskositäten in den Handel, so dass Verdickern und Gelbildnern eine tragende Rolle zukommt. Für den gewerblichen Einsatz in der Industriellen Reinigung, bei der Papier oder Textilbleiche, sowie bei der Flächendesinfektion müssen die flüssigen Komponenten 30 pumpbar und gut dosierbar sein, um eine einfache großtechnische Verarbeitung zu gewährleisten.

Als Konsistenzgeber werden bisher fast ausschließlich synthetische oder teilsynthetische Polymere auf Basis von vernetzten Polyacrylsäuren (Carbomere,

Carbopole), teilhydrolysierten Polyacrylamide, Celluloseethern, Xanthan oder Guar-Gum verwandt. Dabei tritt immer das Problem der Intoleranz gegenüber tiefen pH-Werten auf, was die Anwendungsmöglichkeiten vieler Produkte auf den Neutral- bzw. schwach sauren Bereich einschränkt. Besonders problematisch ist die

- 5 Verdickung von Bleichmittelkomponenten, insbesondere bei solchen Bleichaktivatoren, die in wässrigen Formulierungen besonders leicht unter Bildung von Säuren hydrolysiieren und den pH-Wert infolgedessen in den sauren Bereich absinken lassen.

- 10 Überraschenderweise ist es gelungen, diesen Nachteil durch den Einsatz von hydrophob modifizierten Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurat, deren Herstellung in EP 10 69 142 beschrieben ist, zu beseitigen.

- 15 Durch die dort beschriebenen Copolymeren können Bleichmittelformulierungen als Komponente zum Waschen, Reinigen und Desinfizieren auf Viskositäten größer 100 cP eingestellt werden. In besonderen Ausführungsformen handelt es sich um Formulierungen mit saurem bis schwach alkalischem Charakter (pH < 8). Erfreulicherweise zeichnen sich diese Formulierungen zusätzlich durch eine hohe UV-Stabilität aus. Dies ermöglicht die Verwendung von transparenten

- 20 Verpackungsmaterialien.

Gegenstand der Erfindung sind flüssige Bleichmittelkomponenten enthaltend

- 25 1) amphiphile Copolymer, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus
 - a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen und
 - b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten und gegebenenfalls
 - c) weiteren von a) und b) verschiedenen, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren, und

- 30 2) mindestens einem Bleichaktivator, Bleichkatalysator oder Sauerstofftransfer-Agens.

Die Polymerkomponente

Die amphiphilen Copolymeren besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ g/mol.

5

Bei den Acryloyldimethyltauraten (Struktureinheit a) kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} - und/oder NH_4^+ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-,

10 Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C_1 - C_{22})-Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C_2 - C_{10})-Hydroxylgruppen besetzt sein können. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es 15 sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter in Betracht kommen.

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

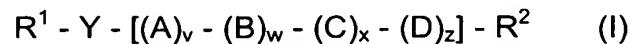
20

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren kann der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-% betragen.

25 Erfindungsgemäß wird bei der Copolymerisation mindestens ein sogenanntes Makromonomeres (Struktureinheit b) eingesetzt. Es handelt sich bei den Makromonomeren um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können 30 auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere eingesetzt werden.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren kann der Gehalt an Makromonomeren (Struktureinheit b) vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, betragen.

Bevorzugt als Makromonomere b) sind Verbindungen gemäß Formel (I)



5 wobei R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen darstellt, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

10 Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)-, besonders bevorzugt -O-.

15 Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten,

20 Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere von Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die Indizes v, w, x und z in Formel (I) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe

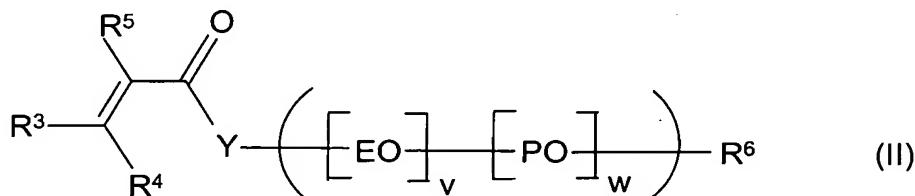
25 der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

30 R^2 bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂, -N(CH₃)₂ oder ist gleich der Struktureinheit [-Y-R¹].

Im Falle von R^2 gleich $[-Y-R^1]$ handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymeren geeignet sind. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung Polyethylenglykol (Molgewicht 440)-diacrylat.

5 Besonders bevorzugt als Makromonomere b) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (II).



10 R_3, R_4, R_5 und R_6 bedeuten hier unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C_1-C_{30})-Kohlenwasserstoffreste.
Bevorzugt sind R_3 und R_4 gleich H oder $-\text{CH}_3$, besonders bevorzugt H; R_5 ist gleich H oder $-\text{CH}_3$; und R_6 ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, 15 cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1-C_{30})-Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die 20 Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken. Vorzugsweise ist Y = Sauerstoff.

25 Insbesondere bevorzugte Makromonomeren haben die folgende Struktur gemäß Formel (II), wobei Y in allen Fällen Sauerstoff bedeutet:

Bezeichnung	R^3	R^4	R^5	R^6	v	w
LA-030-methacrylat	H	H	$-\text{CH}_3$	-Lauryl	3	0
LA-070-methacrylat	H	H	$-\text{CH}_3$	-Lauryl	7	0
LA-200-methacrylat	H	H	$-\text{CH}_3$	-Lauryl	20	0

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
LA-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
T-080-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	8	0
T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
T-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	25	0
T-250-crotonat	-CH ₃	H	-CH ₃	-Talk	25	0
OC-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	3	0
OC-105-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	10	5
Behenyl-010-methacrylat	H	H	H	-Behenyl	10	0
Behenyl-020-methacrylat	H	H	H	-Behenyl	20	0
Behenyl-010-senecionylat	-CH ₃	-CH ₃	H	-Behenyl	10	0
B-11-50-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Butyl	17	13
MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Methyl	18	0
P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt

5 200 bis 5000 g/mol.

Als Comonomere c) können alle olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien

10 erlauben.

Bevorzugt Verwendung finden offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt

N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und

N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl-

15 und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid,

N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und

Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid,

Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat;

5 Laurylmethacrylat;

Zusätzlich können eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren bzw. deren Salze in die Struktur einpolymerisiert sein. Insbesondere bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Senecionsäure.

10 Als Gegenionen der Säuren bevorzugt sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ , Monoalkyl-ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C_1 - C_{22})-Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C_2 - C_{10})-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Zusätzlich können 15 auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100% betragen.

In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere

20 vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere (Struktureinheit c) mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und 25 Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglycoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

30 Besonders bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Timethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

Mischungen von einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren mit mehrfach ungesättigten Comonomeren (Vernetzer) sind selbstverständlich ebenfalls erfindungsgemäß.

- 5 Der Gewichtsanteil der Comonomeren (Struktureinheit c), bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Copolymere, beträgt bevorzugt 0,01 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%.
- 10 Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol,
- 15 insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als

- 20 auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

- 25 Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylmethyleketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid (DLP) oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN) verwendet werden.
- 30 Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

Die Polymerisationsreaktion kann z.B. als Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Gelpolymerisation geführt. Besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-

5 Butanol.

Die Bleichmittelkomponente

Unter Bleichmittelkomponente sind zu verstehen Bleichaktivatoren

(Peroxidaktivatoren), Bleichkatalysatoren und Sauerstofftransfer-Agenzien,

10 die in Kombination mit einem Peroxid eine bleichaktive Spezies bilden.

Beispiele für Peroxide sind Wasserstoffperoxid, in freier Form oder als Addukt

(Harnstoff-Addukt, Percarbonat), Perborate, organischen und anorganische

Persäuren, wie Peressigsäure und höhere organische Persäuren oder Caro'sche

15 Säure oder deren Salze.

Peroxidaktivatoren sind organische Verbindungen, enthaltend hydrolysierbare

O-Acylgruppen, N-Acylgruppen oder Nitrilgruppen.

20

Beispiele für O-Acylverbindungen sind: Carbonsäureanhydride, wie Acetanhydrid, Nonansäureanhydrid, Decansäureanhydrid, (substituierte) Bernsteinsäureanhydride, Phthalsäureanhydride oder Adipinsäureanhydrid, Lactone, wie Valerolacton und Caprolacton, acylierte Polyole, wie Triacetin, Ethylenglycoldiacetat,

25 Acetyltriethylcitrat (ATEC), 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, acetyliertes Sorbitol und Mannitol, sowie deren Mischungen (SORMAN), wie in EP 525 239 beschrieben, acylierte Zucker, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), pentaacetylfructose, tetraacetylxylose und octaacetylactose.

Weiterhin in Betracht kommen acylierte Phenole, wie Acetylphenolsulfonate,

30 Octanoyloxybenzolsulfonate, Nonanoyloxybenzolsulfonate (NOBS), Isononanoyloxybenzolsulfonate (ISONOBS), Decanoyloxybenzolsulfonate, Lauroyloxybenzolsulfonate (LOBS), Benzoyloxybenzolsulfonate (BOBS), Octanoyloxybenzolcarbonsäuren und Nonanoyloxybenzolsulfonsäure, Decanoyloxybenzolsulfonsäuren (DOBA) sowie deren Salze, sowie die höheren

Homologen mit C9-C12 Alkylresten. Weiterhin möglich ist die Verwendung von Amidocarbonsäure-substituierten Phenolderivaten wie in EP 170 386 beschrieben.

Eine weitere wichtige Gruppe der Bleichaktivatoren stellen die N-Acylverbindungen 5 dar. Als Beispiele zu nennen sind acylierte Lactamderivate wie Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Nonanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam, Octanoylvalerolactam, Nonanoylvalerolactam, acylierte Imide wie N-Acetylphthalimid oder N-Nonanoylsuccinimid (NOSI). Von besonderem Interesse sind acylierte Amide 10 wie Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetylglucouril (TAGU), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT).

Beispiele für Nitrilderivate sind u.a. in Tenside Surf. Det. 34 (1997), 404-409 beschrieben. Hierzu zählen aliphatische oder aromatische Nitrile, wie Acetonitril, Benzonitril, 2-Cyanopyridin, 3-Cyanopyridin, 4-Cyanopyridin, N-Methyl-4-15 cyanopyridinium chlorid, N-Methyl-4-cyanopyridinium methosulfat, N-Methyl-4-cyanopyridinium tosylat und N-Methyl-2-cyanopyridinium chlorid, Cyanamidderivate, wie in EP 0 008 475 oder US 5,478,536 beschrieben, wie n-Cyanomorpholin, N-Cyanopiperidin, N-Cyanopyrrolidin oder Cyanamid. Als Nitrilderivate kommen weiterhin Nitrilquats in Betracht, wie sie u.a. in EP 303 520 A, EP 458 396, 20 EP 484 880, WO 96 40661 und EP 790 244 beschrieben sind.

In die Gruppe der Bleichkatalysatoren fallen sowohl vorgefertigte Übergangsmetallkomplexe, als auch deren freie Liganden, die in der Lage sind, entsprechende Metallatome während der Anwendung aus dem Wasser oder dem zu 25 bleichenden Schutz aufzunehmen und den Komplex in-situ generieren. Entsprechende Komplexe bzw. deren Liganden sind u.a. beschrieben in EP 458 379, EP 765 381, EP 902 083, EP 909 908, EP 12 25 215, WO 96/37593, WO 97/48787, WO 98/39098, WO 98/39406, WO 00/27975, WO 01/64697, WO 01/85717, WO 02/48301, WO 02/50229, WO 02/064721, WO 02/066592, US 6,306,812, 30

Zu den Sauerstofftransfer-Agenzien gehören u.a. spezielle Ketone, die in Gegenwart von peroxidhaltiger Verbindungen in situ bleichaktive Dioxirane bilden. Beispiele hierzu finden sich u.a. in US 3,822,144, US 5,785,887, WO 95/31527 und EP 12 03 576 oder EP 12 09 221.

Weiterhin gehören zur Gruppe der Sauerstofftransfer-Agenzien Vorstufen für Oxaziridine oder Oxaziridiniumsalzen, wie sie z.B. in US 5,041,232, US 5,047,163, US 5,045,233, US 5,360,569, US 5,710,116, WO 01/016273 beschrieben sind.

Hiervon werden in den erfindungsgemäßen Formulierungen insbesondere Derivate

5 von Dihydroisocholiniumsalzen eingesetzt.

Mischungen von verschieden Aktivatoren oder Aktivatoren mit Katalysatoren können zu synergistischen Effekten im Bleich- und Desinfektionsprozess führen.

Bevorzugt sind hier Kombinationen eines hydrophilen mit einem hydrophoben

10 Aktivator. Beispiele sind Mischungen aus TAED mit NOBS, NOBS mit Nitrilquat oder Acetylcaprolactam mit einem Cyanamidderivat. Besonders bevorzugt sind Mischungen eines Aktivators mit einem Sulfonimin oder ein Iminiumderivat, wie TAED und N-Methyl-dihydroisocholiniumquat.

15 Dabei spielt es keine Rolle, ob die Aktivatoren, Katalysatoren oder Sauerstofftransfer-Agenzien per se fest oder flüssig, wasserlöslich, wassermischbar oder fest sind. Diese Verbindungen können, wenn sie in fester Form eingesetzt werden, entweder in Pulverform vorliegen, wobei eine Umhüllung der einzelnen Pulverpartikel durch Mikroverkapselung oder eine Coatingschicht gegeben sein kann, oder in granulierter Form mit weiteren Komponenten vorliegen. Wässrige Lösungen dieser Verbindungen können von 0,01 % bis Mengen der Löslichkeitsgrenze des Stoffes enthalten.

20

25 Die erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten können in Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichprozessen jeder Art, im Haushalt oder im industriellen Bereich eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie eingesetzt im Haushaltbereich als Booster-Komponente zum separaten Zusatz zum Waschprozess, als eine Komponente eines Zweikammer-Bleichsystems, bei dem Peroxydquelle und Bleichaktivator in zwei verschiedenen Kammern zunächst getrennt vorliegen und 30 kurz vor Gebrauch des Bleichmittels über entsprechende Vorrichtungen gemischt bzw. versprüht werden wie z.B. in US 3,760,986, WO 95/16023 oder WO 97/31087 beschrieben, als eine der Bleichmittelkomponenten in Mehrkomponenten-Waschmaschinen oder

als physikalisch getrennte Bleichmittelkomponente in Liquitabs (einzelne verpackte Flüssigwaschmittel).

Im industriellen Bereich findet die Bleichmittelkomponente z.B. Verwendung als

5 getrennt dosierbare Komponente für die gewerbliche Textilreinigung, als
getrennt dosierbare Komponente für die Desinfektion harter Oberflächen oder als
getrennt dosierbare Komponente für die Holz- und Papierbleiche.

Die Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, die die

10 erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten enthalten, können in Form von
wässrigen, wässrig/organischen, insbesondere wässrig/alkoholischen und
organischen Formulierungen vorliegen. Weitere Ausführungsformen können sein:
Emulsionen, Dispersionen, Gele und Suspensionen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen
Bleichmittelkomponenten Komplexbildner, um Spuren von Schwermetallen zu
binden. Es können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-
diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure
(DTPMP), bevorzugt in Gewichtsmengen von 0,1 bis 1,0 wt% eingesetzt werden.

20 Weiterhin sind saure oder alkalische Zusätze von Vorteil, um den pH-Wert der
flüssigen Komponente einzustellen, um ihn während der Lagerung konstant zu
halten, ist der Einsatz von Puffergemischen sinnvoll.

25 Die erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten können Aktivatoren,
Katalysatoren oder Sauerstofftransfer-Agenzien in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%,
besonders bevorzugt 0,5 bis 18 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% enthalten.
Im Falle der Verwendung von Bleichkatalysatoren können Mengen von 0,001 bis 5
Gew.-% enthalten sein.

30 Die Konzentration der Polymerkomponente liegt je nach erwünschter Viskosität der
erfindungsgemäßen Formulierung zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, vorzugsweise
zwischen 0,05 und
2 Gew.-%. Je nach eingesetzter Polymermenge kann die Viskosität der
resultierenden Gele zwischen 100 und 100.000 mPas liegen. Auch bei erhöhten

Lagertemperaturen wird eine über Monate stabile Viskosität gefunden. Durch die Verdickung der Bleichmittelkomponente wird es dem Anwender erleichtert, die optimale Dosierung einzustellen. Die Lösung verspritzt nicht und die Handhabung wird dadurch sicherer.

5

Die gewünschte Viskosität der Bleichmittelkomponente kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und weitere Verdickungsmitteln eingestellt werden. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen

10 Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere

bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen

15 Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Die Menge an Wasser oder organischem Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 70 bis 99 Gew.-%.

20 Die erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 8, bevorzugt pH 2,1 bis 7,5, besonders bevorzugt 2,2 bis 6,5 eingestellt.

25

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelkomponenten können in geringen Mengen noch jeweils spezifische Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise saure Komponenten, Tenside, Builder, Salze, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestermittel enthalten. Bevorzugt sind diese

30 Hilfs- und Zusatzstoffe jedoch Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln, die die erfindungsgemäßen flüssigen Bleichmittelkomponenten enthalten.

Als saure Komponenten kommen in Betracht organische oder anorganische Säuren, bevorzugt organische Säuren, insbesondere bevorzugt alpha-Hydroxysäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa

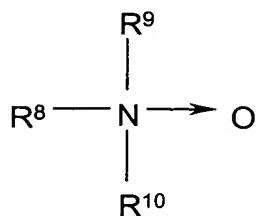
5 Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoësäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure.

Die Tenside können nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphotärer Natur
10 sein.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von
15 Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides („Narrow Range Ethoxylates“) oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides („Broad Range Ethoxylates“) aufweisen. Beispiele von
20 kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind TergitolTM 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C₁₁-C₁₅ linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), TergitolTM 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C₁₂-C₁₄-linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung).
25 Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die GenapolTM-Marken der Clariant GmbH.

Darüber hinaus kommen erfindungsgemäß auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette,
30 Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel III



5

eingesetzt werden, worin R^8 eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome;

R^9 ist eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R^{10} ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3

10 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R^{10}/R^9 -Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

Diese Aminoxide umfassen besonders $C_{10}-C_{18}$ -Alkyldimethylaminoxide und C_8-C_{12} -Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

15

Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem geradkettige und verzweigte Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

25 Alkylestersulfonate

Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C_8-C_{20} -Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO_3 sulfoniert werden, wie in „The Journal of the American Oil Chemists Society“, 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder

30 Palmölfettsäure.

Alkylsulfate

Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO_3M , worin R bevorzugt einen $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-

5 oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quatäre Ammoniumkationen, abgeleitet von

10 Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ sind dabei bevorzugt für niedrige Waschtemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ bevorzugt für höhere Waschtemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

15 Alkylethersulfate

Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, worin R einen unsubstituierten $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine

20 Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-,

25 Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren,

hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitraten, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie

5 Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkyloylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate 10 wie die der Formel RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO⁻M⁺ worin R ein C₈-C₂₂Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in „Surface Active Agents and Detergents“ (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl 15 solcher Tenside sind auch im US-Patent 3,929,678 beansprucht.

Beispiele für amphotere Tenside, sind vor allem solche, die breit als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der

20 aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthält.

Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine, 25 Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear oder verzweigt sein, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Genagen® CAB vermarktet.

30

Als organische und anorganische Gerüststoffe eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch

unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe von Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. In nichtwässrigen Systemen werden bevorzugt Schichtsilikate eingesetzt. Zeolith und die

- 5 Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Perkarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitriloacetat (NTA), Ethyldiamintetraessigsäure, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist. Analog hierzu können auch
- 10 polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen
- 15 zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Suchrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol
- 20 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

- Beispiele für Schauminhibitoren sind Fettsäurealkylesteralkoxylate,
- 25 Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser
- 30 lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die Formulierungen können optische Aufheller, beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den

erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen,

5 Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol,

10 Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz. Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, 15 Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).



Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden folgende erfindungsgemäße Copolymere eingesetzt:

5

Copolymer A

Zusammensetzung

48 g AMPS

10 50 g Acrylamid

2 g PLEX 6935-O

1,8 g TMPTA

1,2 g DLP

15 Copolymer B

Zusammensetzung

48 g AMPS

50 g Acrylamid

20 2 g Genapol®-LA070-Methacrylat

1,8 g TMPTA

1,2 g DLP

25 Copolymer C

Zusammensetzung

30 30 g AMPS

50 g Acrylamid

20 g MPG 750-Methacrylat

30 1,8 g TMPTA

1,2 g DLP

Copolymer D

Zusammensetzung

30 g AMPS

5 50 g Acrylamid

20 g MPG 1500-Methacrylat

1,8 g TMPTA

1,2 g DLP

10 Die Herstellung der Copolymere A, B, C und D erfolgte gemäß der folgenden allgemeinen Vorschrift:

● 600 g tert.-Butanol wurden vorgelegt und dazu AMPS, neutralisiert mit NH₄IG, zugegeben. Anschließend wurden die restlichen Monomeren zugegeben, mit 15 Stickstoff inertisiert und dann DLP als Starter zugegeben. Es setzte eine exotherme Reaktion ein, nach deren Abklingen noch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Vakuum eingedampft. Die jeweiligen Polymere fielen dabei als weiße Pulver an.

20 Abkürzungen:

AMPS: Acryloyldimethyltaurinsäure

PLEX 6935-O: Behenylalkohol-polyglykolether (25 EO)-Methacrylat

Genapol-LA070- C₁₂/C₁₆-Fettalkohol-polyglykolether

● Methacrylat (7 EO)-Methacrylat

25 MPG 750-Methacrylat: Methanol-polyglykolether (750 EO)-Methacrylat

MPG 1500-Methacrylat: Methanol-polyglykolether (7500 EO)-Methacrylat

TMPTA: Trimethylolpropan-triacrylat

DLP: Di-lauroyl-peroxid

30 Beispiel 1: TAED haltige Bleichmittelkomponenten

Formulierung	1	2	3
TAED-Pulver (20-100 µm)	5	10	20
Dequest	0,5	0,4	0,5

Copolymer A	0,07	0,1	0,3
Wasser	ad 100		
Viskosität (CPS)	1x10 ³	6x10 ³	8x10 ³
pH-Wert (1 %ig)	4.6	4.7	4.7

5

Alle drei Formulierungen zeichnen sich durch ausgezeichnete physikalische und chemische Lagerstabilität aus. Der Aktivsauerstoffverlust an TAED liegt unter 2 % bei

4-wöchiger Lagerung bei 25°C. Die Formulierungen 1 bis 3 können z.B. in gewerblichen Wäschereien eingesetzt werden, um das Bleichergebnis von wasserstoffperoxydhaltigen Formulierungen zu verbessern und die Desinfektionswirkung signifikant zu erhöhen. Weiterhin finden solche Komponenten bei der Holz- und Papierbleiche Verwendung, wo sie schwer zu handhabende pulverförmige Bleichaktivatoren ersetzen können.

15

Formulierungen 4 bis 6

	Formulierung	4	5	6
	TAED-Pulver (<10 µm)	3	8	16
20	Dequest 2066®	0,3	0,3	0,3
	Copolymer B	0,05	0,07	0,1
	N-Methyl-dihydro- isocholinium tosylat (US 5,360,569)	0,3	0,1	-
25	Wasser	ad 100		

Herkömmliches TAED-Pulver wurde in einer Kugelmühle zunächst auf die gewünschte Korngröße heruntergemahlen, anschließend in die Lösung aus Dequest und Copolymer in Wasser eingerührt. Die drei Formulierungen zeichnen sich durch ausgezeichnete physikalische und chemische Lagerstabilität aus. Der Aktivsauerstoffverlust liegt < 1 % bei 4-wöchiger Lagerung bei 25°C. Die Formulierungen 4 bis 6 können z.B. als Komponente von Mehrkammerflüssigwaschmitteln eingesetzt werden, in denen Wasserstoffperoxid

und Aktivator während der Lagerung räumlich getrennt vorliegen und er kurz vor Gebrauch kombiniert werden. Hierdurch wird das Bleichergebnis der wasserstoffperoxydhaltigen Formulierungen deutlich verbessert und die Desinfektionswirkung signifikant erhöht.

5

Formulierungen 7 bis 9

	Formulierung	7	8	9
	TAED-Pulver (<10 µm)	3	6	8
10	Hostapur SAS®	2	-	-
	Genapol OA080	-	5	3
	Genapol UD 030	-	-	2
15	Dequest 2066®	0,3	0,3	0,5
	Copolymer C	0,05	0,07	0,1
15	Wasser	ad 100		

Herkömmliches TAED-Pulver wurde in einer Kugelmühle zunächst auf die gewünschte Korngröße heruntergemahlen, anschließend in die Lösung aus Dequest und Copolymer in Wasser eingerührt. Die drei Formulierungen zeichnen sich durch 20 ausgezeichnete physikalische und chemische Lagerstabilität aus. Der Aktivsauerstoffverlust an TAED liegt < 3 % bei 4-wöchiger Lagerung bei 25°C. Die Formulierungen 7 bis 9 können z.B. als Komponente von Mehrkammerflüssigwaschmitteln eingesetzt werden, in denen Wasserstoffperoxid 25 und Aktivator während der Lagerung räumlich getrennt vorliegen und er kurz vor Gebrauch kombiniert werden. Hierdurch wird das Bleichergebnis von 25 wasserstoffperoxidhaltigen Formulierungen deutlich verbessert und die Desinfektionswirkung signifikant erhöht.

Beispiel 2: Formulierung mit Cyano-Verbindungen als Bleichaktivatoren

30

	Formulierung	10	11	12
	Cyanopiperidin	2	-	-
	Cyanopyrrolidin	-	-	3

Cyanomorpholin	-	4	-
Copolymer A	0,05	0,07	-
Copolymer D	-	-	0,1
Wasser	ad 100		

5

Die drei Formulierungen zeichnen sich durch ausgezeichnete physikalische und chemische Lagerstabilität aus. Der Aktivsauerstoffverlust liegt < 2 % bei 4-wöchiger Lagerung bei 40°C. Die Formulierungen 10 bis 12 können z.B. als Komponente von Mehrkammerflüssigwaschmitteln eingesetzt werden, in denen Wasserstoffperoxid

10 und Aktivator während der Lagerung räumlich getrennt vorliegen und er kurz vor Gebrauch z.B. über eine Sprühdüse kombiniert werden. Hierdurch wird das

15 Bleichergebnis von wasserstoffperoxidhaltigen Formulierungen deutlich verbessert und die Desinfektionswirkung signifikant erhöht. Die hohe Viskosität der Formulierung verhindert das schnelle Abfließen des kombinierten Bleichmittels von glatten Oberflächen und ermöglicht dadurch eine Verlängerung der Einwirkdauer. In einer besonderen Ausführungsform wird auch die Wasserstoffperoxyd-Lösung durch Zugabe von 0,03 bis 0,5 % des Copolymeren verdickt, um eine annähernd gleiche Viskosität in beiden Kammern des Zweikammerbehälters einzustellen.

20 Abkürzungen:

Hostapur SAS: sek. Alkansulfonat

Genapol OA080: C₁₄/C₁₅-Oxoalcohol polyglycolether (8 EO)

Genapol UD030: C₁₁-Oxoalcohol polyglycolether (3 EO)

TAED: Tetraacetyl ethylene diamine

Formulierungen 13 und 14

Formulierung	13	14
5 Trimethylammonium-		
acetonitril-methosulfat	2	5
Dequest 2041®	0,1	0,2
Copolymer B	0,07	0,1
Wasser	ad 100	

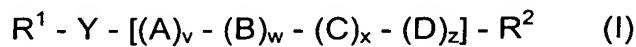
10

Formulierungen 15 bis 17

	15	16	17
Lauroyloxybenzolsulfonat-Na	4	-	-
Decanoyloxybenzoësäure	-	2	-
15 Nonanoyloxybenzolsulfonat-Na	-	-	5
Dequest 2041®	0,3	0,3	0,3
Copolymer A	0,1	0,1	0,07
Genapol OA 080®	2	-	-
Wasser		ad 100	

Patentansprüche:

1. Flüssige Bleichmittelkomponenten enthaltend
 - 1) amphiphile Copolymeren, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus
 - 5 a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen und
 - b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten und gegebenenfalls
 - 10 c) weiteren von a) und b) verschiedenen, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren, und
 - 2) mindestens einem Bleichaktivator, Bleichkatalysator oder Sauerstofftransfer-Agens.
- 15 2. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin die Copolymeren ein Molekulargewicht M_w von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol aufweisen.
3. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin die Acryloyldimethyltaurate (Struktureinheit a) Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} -, NH_4^+ -, Monoalkylammonium-, 20 Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze sind, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste handelt, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können.
- 25 4. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-% beträgt.
- 30 5. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin das Copolymer als Makromonomere b) Verbindungen gemäß Formel (I)



enthält, worin

R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen ist, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf

5 radikalischem Wege geeignet ist,

R² ein linearer oder verzweigter aliphatischer, olefinischer, cycloaliphatischer, arylaliphatischer oder aromatischer (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂, -N(CH₃)₂ oder gleich der Struktureinheit [-Y-R¹] ist,

10

Y für -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)- steht,

15

A, B, C und D von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid abgeleitet sind,

20

v, w, x und z unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 500 betragen, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

6. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol beträgt.

25

7. Bleichmittelkomponenten nach Anspruch 1, worin als Comonomere c) olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, ausgewählt aus N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-

methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat.

5 8. Bleichmittelkomponente nach Anspruch 1, enthaltend als Bleichaktivator eine organische Verbindung mit hydrolysebaren O-Acyl-, N-Acyl- oder Nitrilgruppen.

Zusammenfassung

Flüssige Bleichmittelkomponenten enthaltend amphiphile Polymere

5 Es werden flüssige Bleichmittelkomponenten beansprucht, die

- 1) amphiphile Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus
 - a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen und
 - b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten und gegebenenfalls
 - c) weiteren von a) und b) verschiedenen, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren, und

10

- 15 2) mindestens einen Bleichaktivator, Bleichkatalysator oder Sauerstofftransfer-Agens enthalten.